

In the name of Allah, the Most Gracious, the Most Merciful



#### Copyright disclaimer

"La faculté" is a website that collects medical documents written by Algerian assistant professors, professors or any other health practicals and teachers from the same field.

Some articles are subject to the author's copyrights.

Our team does not own copyrights for the most content we publish.

"La faculté" team tries to get a permission to publish any content; however, we are not able to be in contact with all authors.

If you are the author or copyrights owner of any kind of content on our website, please contact us on: [facadm16@gmail.com](mailto:facadm16@gmail.com) to settle the situation.

All users must know that "La faculté" team cannot be responsible anyway of any violation of the authors' copyrights.

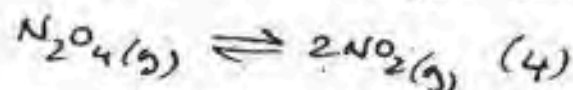
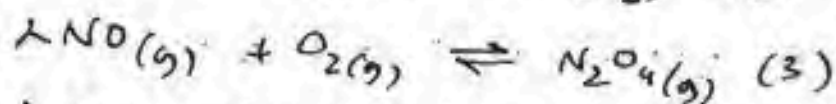
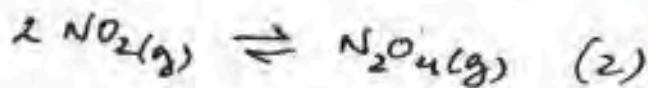
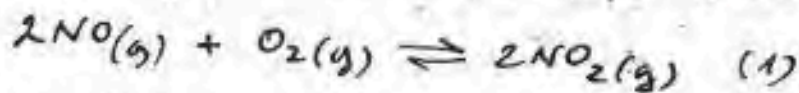
Any lucrative use without permission of the copyrights' owner may expose the user to legal follow-up.



## Equilibre chimique

### Exercice 1:

à  $T = 298\text{K}$ , on a 3 réactions.



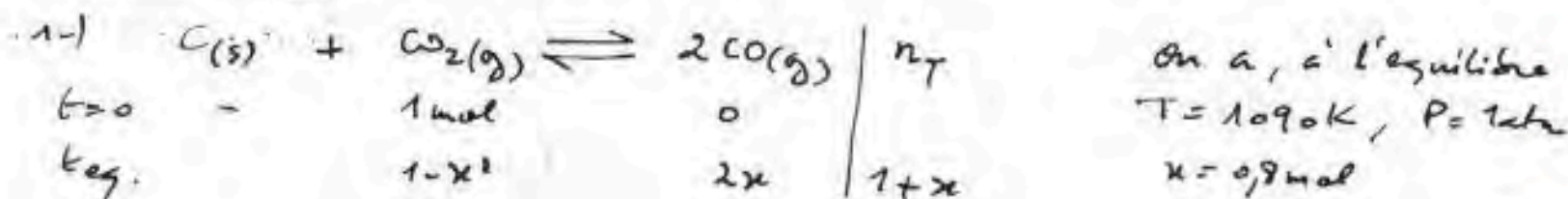
1-) expressions des  $K_p$ :

$$K_{p1} = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} ; K_{p2} = \left( \frac{P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right)^2 ; K_{p3} = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} ; K_{p4} = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$$

$$2-) K_{p1} \times K_{p2} = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} \times \left( \frac{P_{\text{NO}_2}}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}} \right)^{-2} = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}}^2 \cdot P_{\text{O}_2}} = K_{p3} \Rightarrow K_{p3} = K_{p1} \times K_{p2}$$

$$3-) K_{p4} = 0,14 \quad K_{p2} = \frac{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}{P_{\text{NO}_2}^2} = \frac{1}{P_{\text{NO}_2}^2 / P_{\text{N}_2\text{O}_4}} = \frac{1}{K_{p4}} = \frac{1}{0,14} = 7,14$$

### Exercice 2:



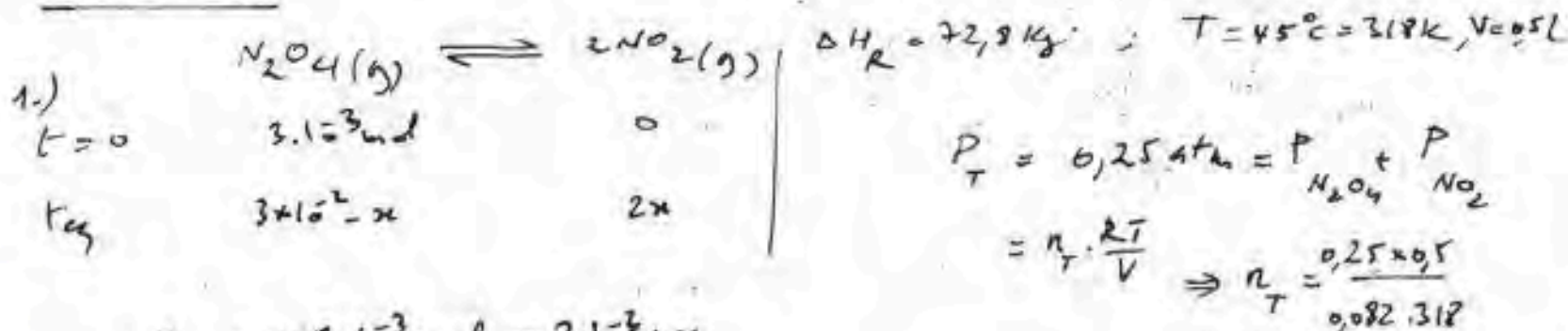
$$2-) n_T = 1+x = 1+0,8 = 1,8\text{mol} ; n_{\text{CO}_2} = 1-x = 0,2\text{mol} ; n_{\text{CO}} = 2x = 1,6\text{mol}$$

$$\left[ P_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2}}{n_T} \times P_T = \frac{0,2}{1,8} \times 1 = 0,11\text{atm} \right] ; \left[ P_{\text{CO}} = \frac{2x}{1+x} \times 1 = \frac{1,6}{1,8} \times 1 = 0,89\text{atm} \right]$$

$$3-) \text{calcul de } K_p : K_p = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{(0,89)^2}{0,11} = 7,2$$

$$K_f = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n} \quad \text{et } \Delta n = 2 - 1 = +1 \Rightarrow K_c = 7,2 (0,082 \times 1090)^{-1} = 0,08$$

### Exercice 3:



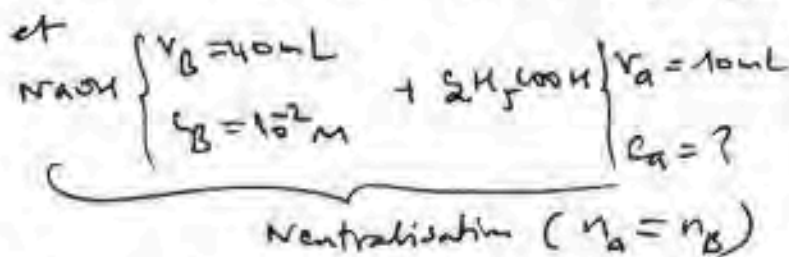
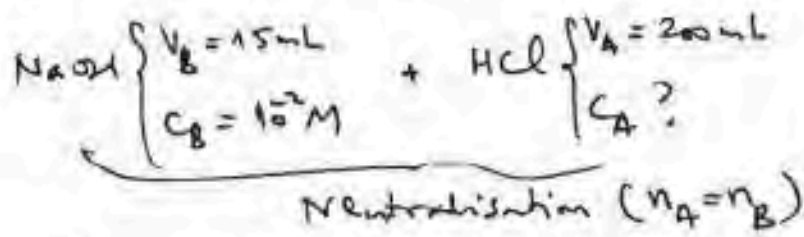
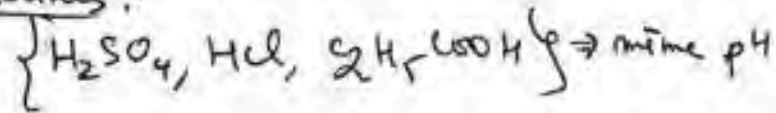
$$n_T = 4,9 \cdot 10^{-3}\text{mol} = 3 \cdot 10^{-3} + x$$

donc  $x = 1,8 \cdot 10^{-3}\text{mol}$ , alors  $n_{\text{N}_2\text{O}_4} = 3 \cdot 10^{-3} - x = 1,2 \cdot 10^{-3}\text{mol}$   
 et  $n_{\text{NO}_2} = 2x = 3,6 \cdot 10^{-3}\text{mol}$ .

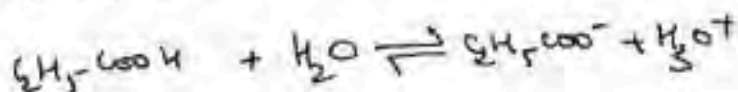


## Exercice 5

Données :



2) Réactions :



2) pH commun :

on calcule pour HCl :  $pH = -\log C_A$ D'abord, on détermine  $C_A$  (Neutralisation)

$$C_A V_A = C_B V_B \Rightarrow C_A = \frac{10^{-2} \times 15}{200} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{donc } pH = -\log 7,5 \cdot 10^{-4} = 3,12$$

$$pH \text{ commun} = 3,12$$

3) Les Molarités :

$$\text{X HCl : } C_A = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{X } C_2H_5COOH : C_A = \frac{C_B V_B}{V_A} = \frac{10^{-2} \times 40}{10} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

X  $H_2SO_4$  à partir du pH commun :

$$pH = 3,12 = -\log C_A' \Rightarrow C_A' = 10^{-3,12} = 7,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

à partir du pH, on obtient toujours une Normalité  $C = 2 \times$  Molarité pour  $H_2SO_4$ 

$$\text{donc } C_A' = \frac{1}{2} \times 7,5 \cdot 10^{-4} = 3,75 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

4)  $C_2H_5COOH$  ( $K_a$ )

$$pK_a = 2pH + \log C_A = 2 \times 3,12 + \log 4 \cdot 10^{-2}$$

$$pK_a = 4,84 \Rightarrow K_a = 10^{-4,84}$$

## Exercice 6

Acide cinnamique  $C_6H_5-CH=CH-COOH$   
( $R-COOH$ ) :  $pK_a = 3,89$  -  $V_A = 50 \text{ mL}$ 

$$1) m = ? \quad pH = 2,7.$$

$$\text{acide faible} \Rightarrow pH = 2,7 = \frac{1}{2} (pK_a - \log C_A)$$

$$\log C_A = pK_a - 2pH = 3,89 - 2 \times 2,7 \Rightarrow$$

$$C_A = 0,03 \text{ M}$$

$$\text{donc } n_a = C_A V_A = 1,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$m = n_a M = 1,54 \cdot 10^{-3} \times 148 = 0,22 \text{ g}$$

2) Coefficient de dissociation :

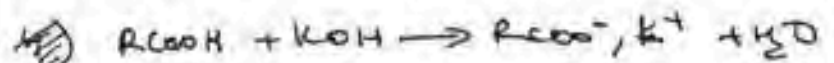
$$\alpha = \frac{[H_3O^+]}{C_A} = \frac{10^{pH}}{C_A} = \frac{10^{-2,7}}{0,03} = 9,066$$

3) Neutralisation complète par 150 mL

$$\text{de KOH} \Rightarrow C_B V_B = C_A V_A$$

$$C_B = \frac{C_A V_A}{V_B} = \frac{0,03 \times 50 \cdot 10^{-3}}{150 \cdot 10^{-3}} = 0,01 \text{ M}$$

$$pH_{(KOH)} = 14 + \log C_B = 12$$



$$C_A V_A = C_B V_B$$

$$pH \quad 0 \quad 0 \quad n_{\text{sel}} = C_A V_A = C_B V_B$$

le sel obtenu est basique faible (C)

$$pH_{(C)} = \frac{1}{2} (pK_a + 14 + \log C_{\text{sel}}), C_{\text{sel}} = \frac{n_{\text{sel}}}{V_T}$$

$$pH_{(C)} = \frac{1}{2} (3,89 + 14 + \log \frac{1,54 \cdot 10^{-3}}{(50 + 150) \cdot 10^{-3}})$$

$$pH_{(C)} = 7,88$$

4) solution Tampon  $\Rightarrow$  mélange  
d'une base faible + son acide conjugué  
ou l'inversea) solution (C) est une base faible  
il faut lui ajouter  $RCOOH$ .b) pour avoir  $pH = pK_a$  (Tampon)il faut ajouter la même quantité  
de  $RCOOH \Rightarrow 1,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ .





On voit que  $\Delta H_{\text{comb}}^\circ \text{H}_2(\text{g}) = \Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  et  $\Delta H_{\text{comb}}^\circ \text{C}(\text{s}) = \Delta H_f^\circ \text{CO}_2(\text{g})$   
 en appliquant la loi de Hess dans (1), on obtient:

$$\Delta H_{\text{comb}}^\circ \text{urée}(\text{s}) = -634 \text{ kJ} = \Delta H_f^\circ \text{CO}_2 + 2\Delta H_f^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \Delta H_f^\circ \text{N}_2 - \frac{3}{2}\Delta H_f^\circ \text{O}_2 - \Delta H_f^\circ \text{urée}(\text{s})$$

donc  $\Delta H_f^\circ \text{urée}(\text{s}) = -395 + 2(-286) + 634 = -333 \text{ kJ/mol}$

2-) Calcul de l'entropie de formation :  $S_{\text{urée}}^\circ(\text{s})$  ? donné :  $\Delta G_{\text{comb}}^\circ \text{urée}(\text{s})$

$$\Delta G_{\text{comb}}^\circ = \Delta H_{\text{comb}}^\circ - T \cdot \Delta S_{\text{comb}}^\circ$$

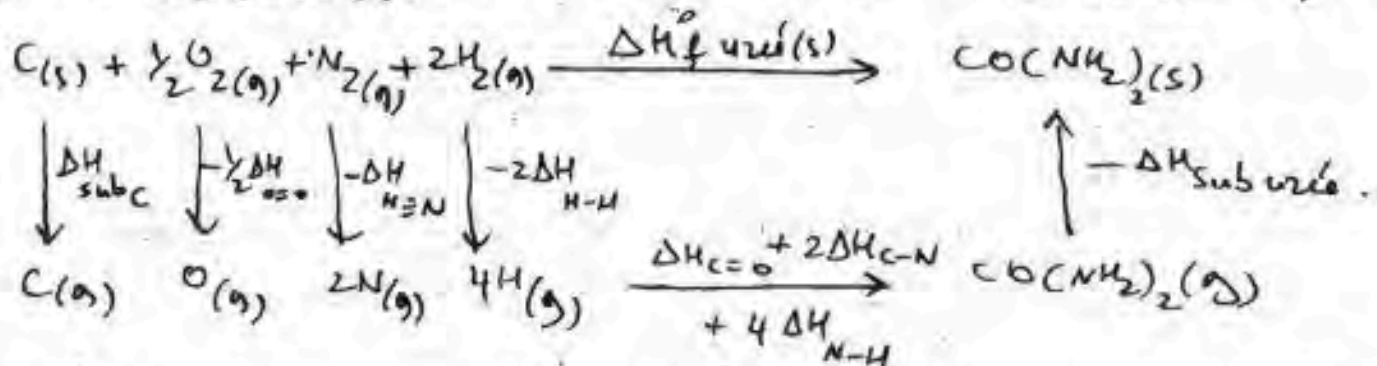
donc  $\Delta S_{\text{comb}}^\circ = (\Delta H_{\text{comb}}^\circ - \Delta G_{\text{comb}}^\circ) \times \frac{1}{T} = (-634 - (-611)) / 298 = -144,29 \text{ J/K}$

d'après la réaction (1):

$$\Delta S_{\text{comb}}^\circ = S_{\text{N}_2}^\circ + 2S_{\text{H}_2\text{O}}^\circ + S_{\text{CO}_2}^\circ - \frac{3}{2}S_{\text{O}_2}^\circ - S_{\text{urée}}^\circ(\text{s})$$

donc  $S_{\text{urée}}^\circ(\text{s}) = 92,21 \text{ J/K} \cdot \text{mol}^{-1}$

3-)  $\Delta H_{\text{sub}}^\circ \text{urée}(\text{s})$  : ? on utilise la  $\Delta H(\text{liaison}) \Rightarrow$  cycle.



$$\Delta H_f^\circ \text{urée}(\text{s}) = \Delta H_{\text{sub}}^\circ \text{C} - \frac{1}{2}\Delta H_{\text{O=O}}^\circ - \Delta H_{\text{N}\equiv\text{N}}^\circ - 2\Delta H_{\text{H-H}}^\circ + \Delta H_{\text{C=O}}^\circ + 2\Delta H_{\text{C-N}}^\circ + 4\Delta H_{\text{N-H}}^\circ - \Delta H_{\text{sub}}^\circ \text{urée}(\text{s})$$

A.N.  $\Delta H_{\text{sub}}^\circ \text{urée} = 195,5 \text{ kJ/mol}$

4-) Calcul de  $\Delta H_f^\circ \text{urée}(\text{g})$ .

on utilise la sublimation :  $\text{urée}(\text{s}) \xrightarrow{\Delta H_{\text{sub}}^\circ \text{urée}} \text{urée}(\text{g})$

$$\Delta H_{\text{sub}}^\circ \text{urée} = \Delta H_f^\circ \text{urée}(\text{g}) - \Delta H_f^\circ \text{urée}(\text{s})$$

$$\Rightarrow \Delta H_f^\circ \text{urée}(\text{g}) = \Delta H_{\text{sub}}^\circ \text{urée} + \Delta H_f^\circ \text{urée}(\text{s}) = 195,5 + (-333)$$

donc  $\Delta H_f^\circ \text{urée}(\text{g}) = -133,5 \text{ kJ/mol}$



Exercice 4:

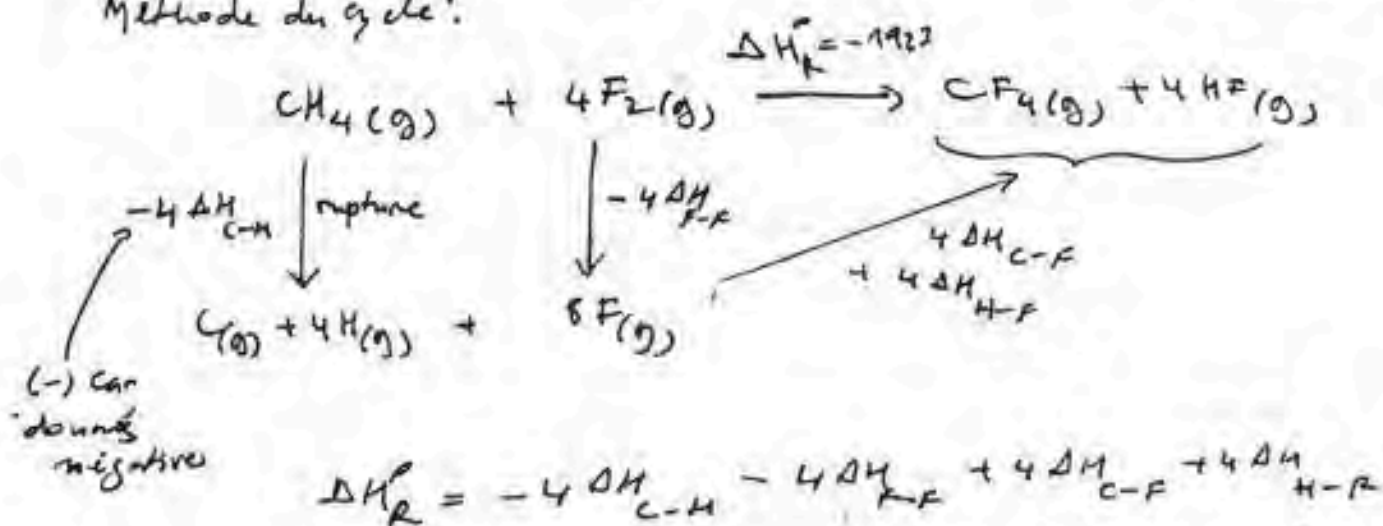
(3)

Calcul de l'énergie de liaison C-F dans  $\text{CF}_4$ .

On sait que la formation des liaisons se fait à partir des éléments à l'état atomique et gazeux.

 $\Delta H < 0$  (Formation de la liaison);  $\Delta H > 0$  (rupture de liaison).

Méthode du cycle:



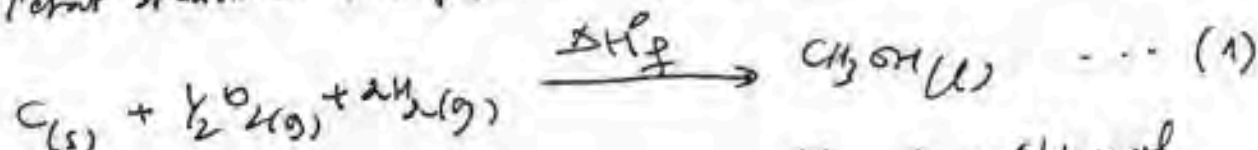
$$\Rightarrow \Delta H_{\text{C-F}} = \frac{1}{4} \left[ \Delta H_R^\circ + 4\Delta H_{\text{C-H}} + 4\Delta H_{\text{F-F}} - 4\Delta H_{\text{H-F}} \right]$$

$$\text{A.N. } \Delta H_{\text{C-F}} = \frac{1}{4} \left[ -1923 + 4(-412,6) + 4(-153,0) - 4(-562,6) \right]$$

$$\Delta H_{\text{C-F}} = -483,75 \text{ kJ/mol.}$$

Exercice 5:1-/ Réaction de formation du méthanol  $\text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ :

la formation d'un composé se fait toujours à partir de ces éléments à l'état standard (corps pur et simple).



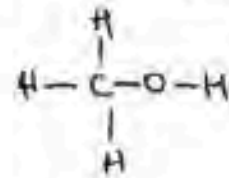
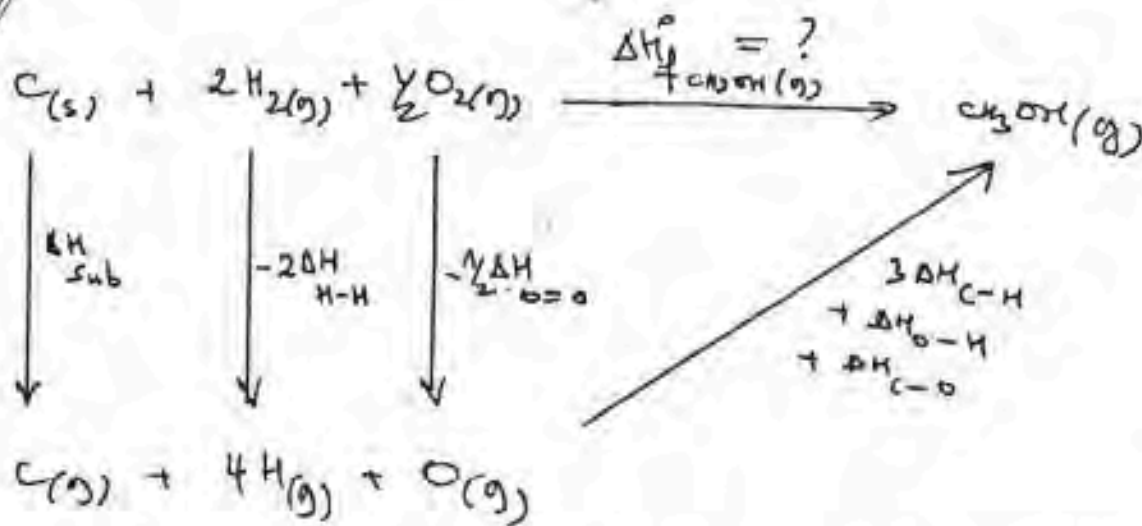
2-/ Calcul de l'enthalpie de vaporisation du méthanol

$$\text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) \xrightarrow{\Delta H_{\text{vap}}^\circ} \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$$

loi de Hess:  $\Delta H_{\text{vap}}^\circ = \Delta H_f^\circ \text{CH}_3\text{OH}(\text{g}) - \Delta H_f^\circ \text{CH}_3\text{OH}(\text{l})$ ;  $\Delta H_f^\circ \text{CH}_3\text{OH}(\text{l}) = -237 \text{ kJ/mol}$  (donné)

il faut d'abord déterminer  $\Delta H_f^\circ \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$

d'après les données, on a les énergies des liaisons  $\neq$  cycle.



$$\Delta H_f^\circ \text{ CH}_3OH(g) = \Delta H_{sub} - 2\Delta H_{H-H} - \frac{1}{2}\Delta H_{O=O} + 3\Delta H_{C-H} + \Delta H_{O-H} + \Delta H_{C-O}$$

A.N.

$$\Delta H_f^\circ \text{ CH}_3OH(g) = 718 - 2(-436) - \frac{1}{2}(-498) + 3(-414) + (-456) + (-351)$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ CH}_3OH(g) = -210 \text{ kJ/mol}$$

donc  $\Delta H_{vap} = -210 - (-239) = 29 \text{ kJ/mol}$ .

3/ chaleur à volume constant de la question (1)  
 $\Rightarrow \Delta U$  (énergie interne).

$$\Delta H = \Delta U + \Delta n RT \Rightarrow \Delta U_f^\circ \text{ CH}_3OH(l) = \Delta H_f^\circ \text{ CH}_3OH(l) - \Delta n \cdot RT$$

$$\Delta n = 0 - 2 - \frac{1}{2} = -2,5 \text{ (réaction (1), que les gaz)}$$

$$\Delta U_f^\circ \text{ CH}_3OH(l) = -239 - (-2,5) \cdot 8,32 \cdot 10^{-3} \cdot 298 =$$

$$\Delta U_f^\circ \text{ CH}_3OH(l) = -232,8 \text{ kJ/mol}$$

4/ capacité calorifique de  $CH_3OH(l)$  :  $C_p \text{ CH}_3OH(l)$  (réaction (1))  
 changement de  $T \Rightarrow$  loi de Kirchhoff

$$\Delta H_{(T_2)} = \Delta H_{(T_1)} + \Delta C_p (T_2 - T_1) ; T_2 = 328 \text{ K}, T_1 = 298 \text{ K}$$

$$\Delta C_p = \frac{\Delta H_{(T_2)} - \Delta H_{(T_1)}}{T_2 - T_1} = \frac{-238 - (-239)}{328 - 298} = 33,33 \text{ J K}^{-1}$$

$$\Delta C_p = C_p \text{ CH}_3OH(l) - C_p C(s) - 2C_p H_2(g) - \frac{1}{2}C_p O_2(g)$$

A.N.

$$C_p \text{ CH}_3OH(l) = \Delta C_p + C_p C(s) + 2C_p H_2(g) + \frac{1}{2}C_p O_2(g)$$

$$= 33,33 + 12,47 + 2 \times 20,14 + \frac{1}{2} \times 29,93 = 93,53 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$



## THERMOCHEMIE

### Serie d'exercices degen.

①

#### Exercice 1 :

1- / constante des gaz parfaits :  $PV = nRT \Rightarrow R = \frac{PV}{nT}$   
 on a  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $V = 22,4 \text{ L}$ ,  $n = 1 \text{ mol}$ ,  $T = 273 \text{ K}$ .

A.N.  $R = \frac{1 \times 22,4}{1 \times 273} = 0,082 \text{ Latm mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

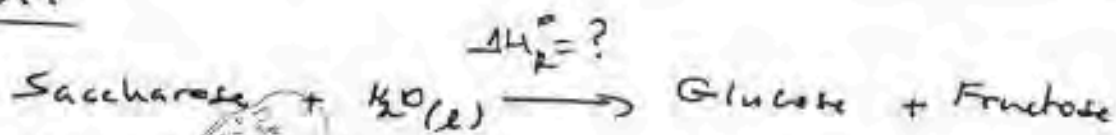
2- /  $R$  en Joule  $\Rightarrow$  Pression en Pascal et Volume en  $\text{m}^3$ .  
 $1 \text{ atm} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ ,  $22,4 \text{ L} = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$

A.N.  $R = \frac{1,013 \cdot 10^5 \times 22,4 \cdot 10^{-3}}{1 \times 273} = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

$R$  en calorie  $\Rightarrow$  on a  $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$

donc  $R = \frac{8,31}{4,18} \approx 2 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

#### Exercice 2 :

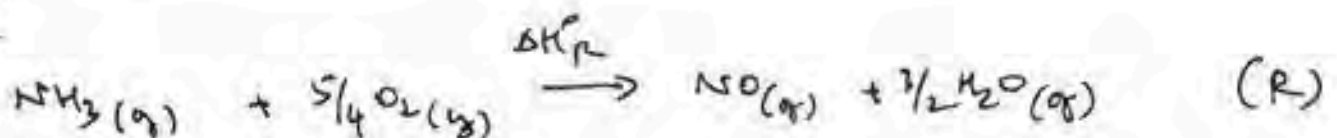


On a dans les données de l'exercice, les valeurs de  $\Delta H_f^\circ$  de chaque composé :  $\Rightarrow$  loi de Hess :  $\Delta H_R^\circ = \sum \Delta H_f^\circ \text{ produits} - \sum \Delta H_f^\circ \text{ réactifs}$ .

$$\Delta H_R^\circ = \Delta H_f^\circ \text{ Glucose} + \Delta H_f^\circ \text{ Fructose} - \Delta H_f^\circ \text{ Saccharose} - \Delta H_f^\circ \text{ H}_2\text{O}$$

A.N.  $\Delta H_R^\circ = -1268,9 - 1258,0 + 2236,9 + 295,8$   
 $\Delta H_R^\circ = -4,2 \text{ kJ}$  (exothermique)

#### Exercice 3 :



Calcul de la chaleur de réaction à pression constante  $\Rightarrow$  l'ENTHALPIE.

1- / Méthode de combinaisons de réactions :

Il faut retrouver la réaction, en faisant une combinaison de réactions qui mettent en jeu les 4 composés, on peut additionner, soustraire, multiplier ... les réactions, et de même pour  $\Delta H$ .



2-) Le coefficient de dissociation :  $\alpha = \frac{x}{n_{\text{tot}}} = \frac{18 \cdot 10^{-3}}{3 \cdot 10^{-3}} = 0,6 \Rightarrow 60\%$  de dissociation

3-)  $K_p = \frac{P_{\text{NO}_2}^2}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$  et  $P_{\text{NO}_2} = \frac{2x}{n_{\text{tot}} + x} \times P_T = \frac{3,6 \cdot 10^{-3}}{4,8 \cdot 10^{-3}} \times 0,25 = 0,1875 \text{ atm}$

$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = P_T - P_{\text{NO}_2} = \frac{n_{\text{tot}} - x}{n_{\text{tot}} + x} \times P_T = 0,0625 \text{ atm} \Rightarrow K_p = 56,25 \cdot 10^{-2}$

$K_c = K_p \cdot (RT)^{-\Delta n}$  et  $\Delta n = 2 - 1 = +1 \Rightarrow K_c = 56,25 \cdot 10^{-2} (0,82 \times 318)^{-1} = 0,08$

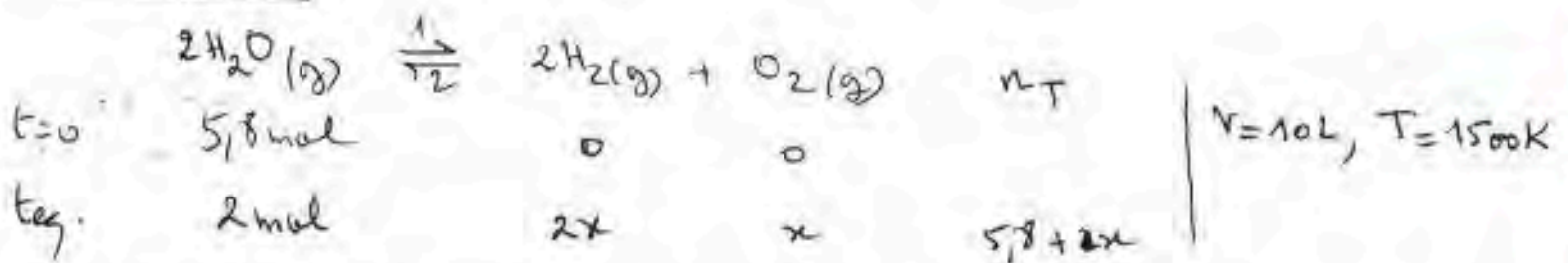
4-) Calcul de  $K_p$  à  $21^\circ\text{C} = 294\text{K}$ ; changement de  $T^\circ \Rightarrow$  loi de Van't Hoff

$\ln K_{p_2} = \ln K_{p_1} + \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right) = \ln(56,25 \cdot 10^{-2}) + \frac{72,8 \cdot 10^3}{8,32} \left( \frac{294 - 318}{294 \cdot 318} \right)$

on trouve  $K_{p_2} = 0,06$

ce résultat était prévisible, car  $\Delta T$  favorable de sens exothermique  $\Rightarrow$  sens (2)  
donc  $K_p \downarrow$

#### Exercice 4 :



1)  $2 \text{ mol} = 5,8 \text{ mol} - 2x \Rightarrow 2x = 3,8 \text{ mol}, x = 1,9 \text{ mol}$

donc  $n_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \text{ mol}, n_{\text{H}_2} = 2x = 3,8 \text{ mol}, n_{\text{O}_2} = x = 1,9 \text{ mol}$

2-) le coefficient de dissociation  $\alpha = \frac{2x}{5,8} = \frac{3,8}{5,8} = 0,655$   
65,5 % de dissociation

3-) calcul de la pression totale :  $P_T V = n_T R T$  /  $n_T = 5,8 + 2x = 7,7 \text{ mol}$

$P_T = n_T \cdot \frac{RT}{V} = 7,7 \times \frac{0,082 \times 1500}{10} = 94,71 \text{ atm}$

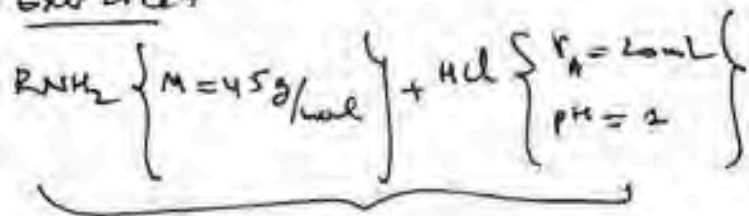
$K_p = \frac{P_{\text{O}_2} \times P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{H}_2\text{O}}^2} = \frac{(x/7,7) (2x/7,7)^2}{(2/7,7)^2} \cdot P_T = \frac{x^3}{7,7} \times P_T = 84,36$

$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -8,32 \times 1500 \times \ln 84,36 = -55,35 \text{ kJ}$  spontané

4)  $K_c = f(V)$

$K_c = \frac{[\text{O}_2][\text{H}_2]^2}{[\text{H}_2\text{O}]^2} = \frac{(x/V) (2x/V)^2}{(2/V)^2} = \frac{x^3}{V} = \frac{6,86}{V}$  / pour  $V = 10\text{L}, K_c = 0,686$

## Exercice 7



Neutralisation complète  
( $C_b V_b = C_a V_A$ )

on obtient  $\text{pH} = 5,9$  (sel), "acide"

1-) masse de  $\text{RNH}_2$ .

$$\text{HCl} (\text{pH} = 2 = -\log C_A \Rightarrow C_A = 10^{-2} \text{ M})$$

$$n_b = n_A = C_A V_A = 10^{-2} \times 20 \cdot 10^{-3}$$

$$n_b = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \Rightarrow m = 2 \times 10^{-3} \times 45$$

$$\therefore m = 0,09 \text{ g} = 90 \text{ mg}$$

$$2-) V_b = 30 \text{ mL} \Rightarrow C_b = \frac{n_b}{V_b} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{30 \cdot 10^{-3}}$$

$$C_b = 0,066 \text{ M}$$

à la neutralisation, on obtient  
un sel acide faible  $\text{RNH}_3^+, \text{Cl}^-$

$$\text{pH}_{\text{sel}} = 5,9 = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C_{\text{sel}})$$

$$\text{et } C_{\text{sel}} = \frac{n_{\text{sel}}}{V_T} = \frac{n_b}{V_T} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{(30+20) \cdot 10^{-3}}$$

$$\text{pK}_a = 2 \text{pH} + \log C_{\text{sel}} = 2 \times 5,9 + \log 0,04$$

$$\boxed{\text{pK}_a = 10,40}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_b}{C_b}} = \sqrt{\frac{10^{\text{pK}_a - 14}}{C_b}} = \sqrt{\frac{10^{10,4-14}}{0,066}}$$

$$\boxed{\alpha = 0,061}$$

3-) la solution (A) est un sel acide faible,  
en ajoutant l'eau (10 mL)  $\Rightarrow$  dilution

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log \frac{C_i V_i}{V_f}) = \frac{1}{2} (10,4 - \log \frac{2 \cdot 10^{-3}}{150 \cdot 10^{-3}})$$

$$\text{pH} = 4,26$$

4-) 50 mL du sel  $\Rightarrow n_{\text{sel}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Ⓐ ou lui ajoute  $\text{RNH}_2$   $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

$\Rightarrow$  solution Tampon  $\text{pH} = \text{pK}_a = 10,4$

Ⓑ si on ajoute 20 mL d'eau à une  
solution Tampon, le pH ne varie pas.

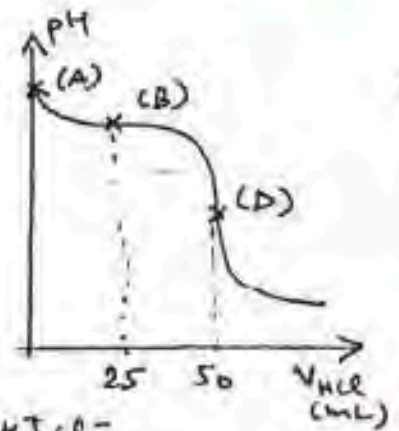
## Exercice 8

Point d'équivalence:

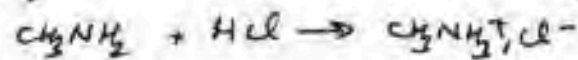
$$\text{pH}_{\text{sel}} = 5,61$$

$$V_{\text{sel}} = V_T = 125 \text{ mL}$$

$$C_{\text{sel}} = 1,2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$$



1-)



2-) à l'équivalence  $V_A = 50 \text{ mL}$

$$C_{\text{sel}} \cdot V_{\text{sel}} = C_A V_A = C_b V_b$$

$$\Rightarrow C_A = \frac{C_{\text{sel}} \cdot V_{\text{sel}}}{V_A} = \frac{1,2 \cdot 10^{-1} \times 125}{50} = 0,3 \text{ M}_{\text{HCl}}$$

$$V_b = V_T - V_A = 125 - 50 = 75 \text{ mL}$$

$$\text{donc } C_b = \frac{C_{\text{sel}} \cdot V_{\text{sel}}}{V_b} = \frac{1,2 \cdot 10^{-1} \cdot 125}{75} = 0,2 \text{ M}_{\text{CH}_3\text{NH}_2}$$

3-) le sel obtenu (solution D) est acide  
faible  $\text{pH}_{\text{sel}} = 5,61 = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C_{\text{sel}})$

$$\text{pK}_a = 2 \text{pH} + \log C_{\text{sel}} = 2 \times 5,61 + \log 1,2 \cdot 10^{-1}$$

$$\boxed{\text{pK}_a = 10,3}$$

4-) solution (A) est  $\text{RNH}_2$  (base faible)

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + 14 + \log C_b) = \frac{1}{2} (10,3 + 14 + \log 0,2)$$

$$\text{pH} = 11,80$$

5-) solution (B) dans la courbe représente  
la demi-neutralisation car  $V_{\text{HCl}}$  nécessaire  
est égal à 25 mL moitié de 50 mL de la  
neutralisation  $\Rightarrow \frac{1}{2}$  neutralisation

$$\boxed{\text{pH} = \text{pK}_a = 10,3 \mid \text{Tampon}}$$

6-) on ajoute à la solution (B) 10 mL  
d'eau  $\Rightarrow$  pH ne varie pas car  
c'est une solution tampon.

7-) à la solution (D), on ajoute 10 mL

de HCl  $\Rightarrow$  après Neutralisation, le

volume total de HCl = 60 mL =  $V_A'$

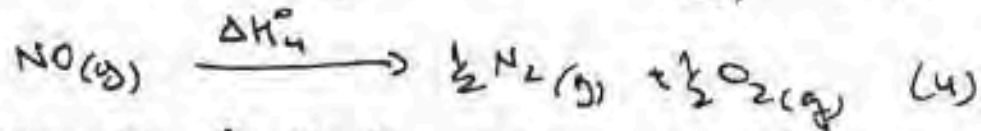
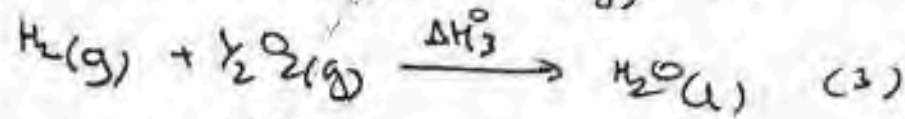
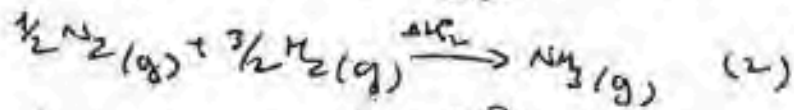
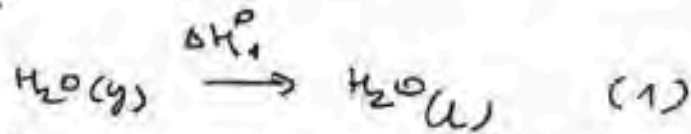
$\Rightarrow$  en solution on obtient un mélange  
d'acide fort et un sel acide faible qu'on

$$\text{néglige} \Rightarrow \text{pH} = -\log C = -\log \frac{C_A V_A' - C_b V_b}{V_A' + V_b}$$

$$\boxed{\text{pH} = 1,65}$$



Données :



On remarque que la réaction (2) peut être retrouvée par la combinaison suivante

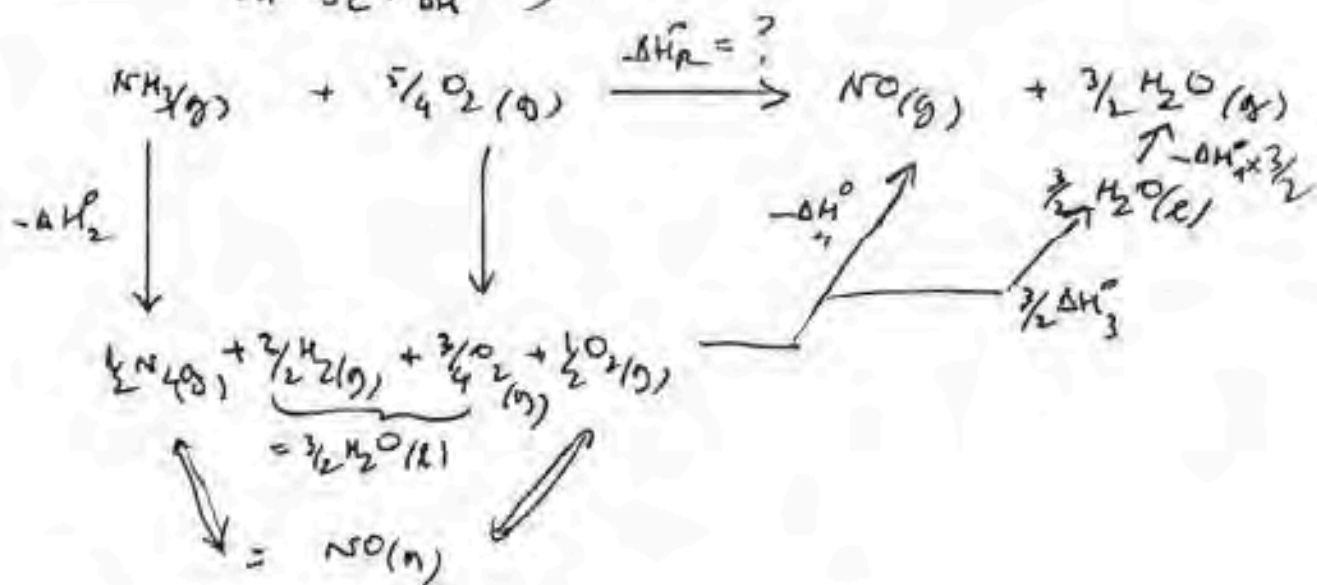
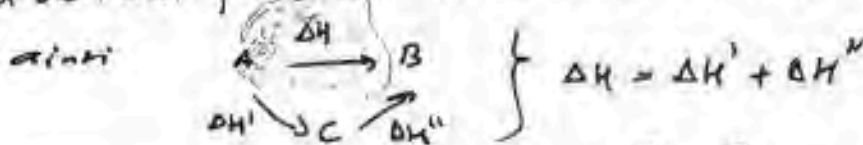
$$(2) = \underbrace{(1) \times -1}_{\text{NH}_3} + \underbrace{(1) \times -\frac{3}{2}}_{\text{H}_2\text{O}(g)} + \underbrace{(4) \times -1}_{\text{NO}} + \underbrace{(3) \times \frac{3}{2}}_{\text{O}_2}$$

donc  $\Delta H_R^\circ = -\Delta H_1^\circ - \frac{3}{2}\Delta H_2^\circ - \Delta H_4^\circ + \frac{3}{2}\Delta H_3^\circ$

A.N.  $\Delta H_R^\circ = +11 + \frac{3}{2} \cdot 10,5 + 24,6 - \frac{3}{2} \cdot 68,3$   
 $\Delta H_R^\circ = -54,1 \text{ kJ}$

2) Méthode du cycle :

La méthode consiste à appliquer le 1<sup>er</sup> principe de la thermodynamique qui stipule que l'énergie d'une réaction ne dépend que de l'état initial et de l'état final et non du chemin suivi.



on obtient :

$$\Delta H_R^\circ = -\Delta H_2^\circ - \Delta H_4^\circ + \frac{3}{2}\Delta H_3^\circ - \Delta H_1^\circ \cdot \frac{3}{2}$$

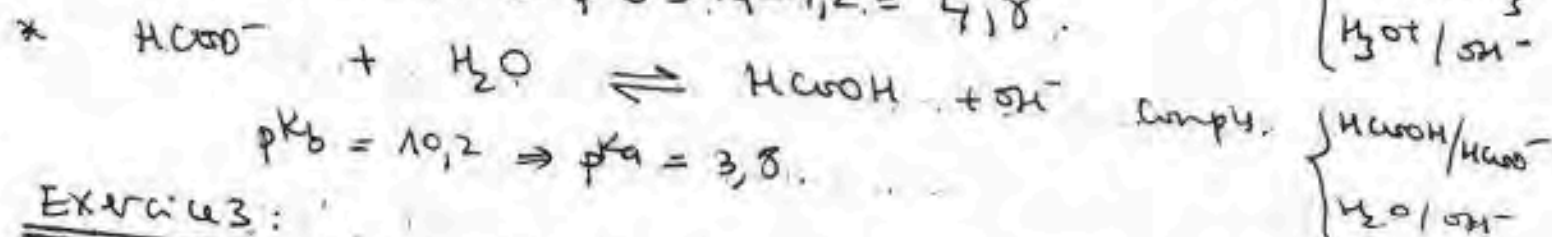
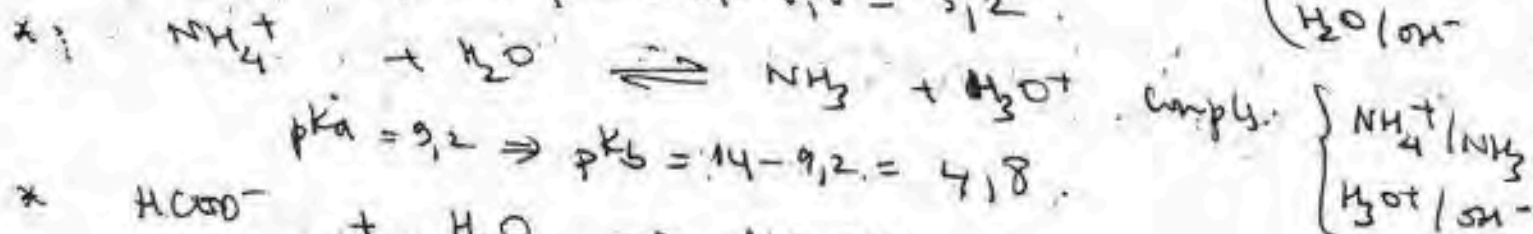
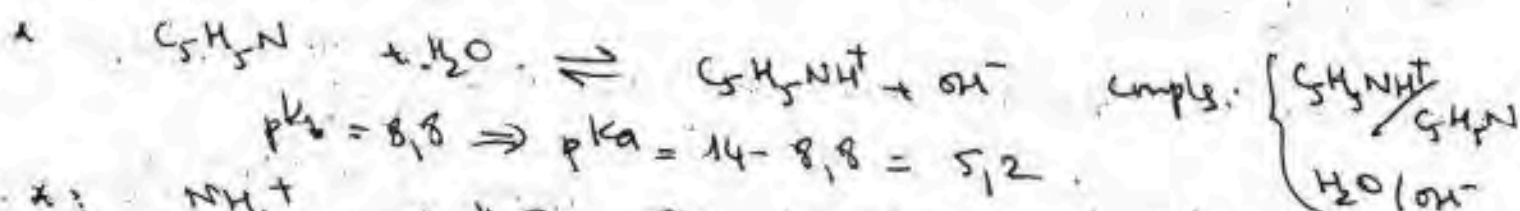
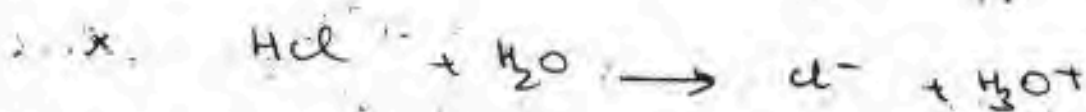
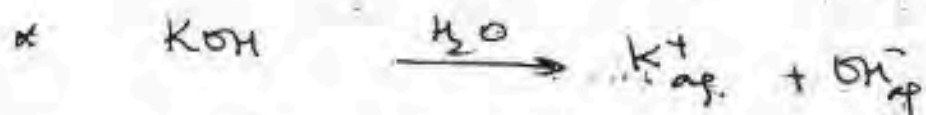
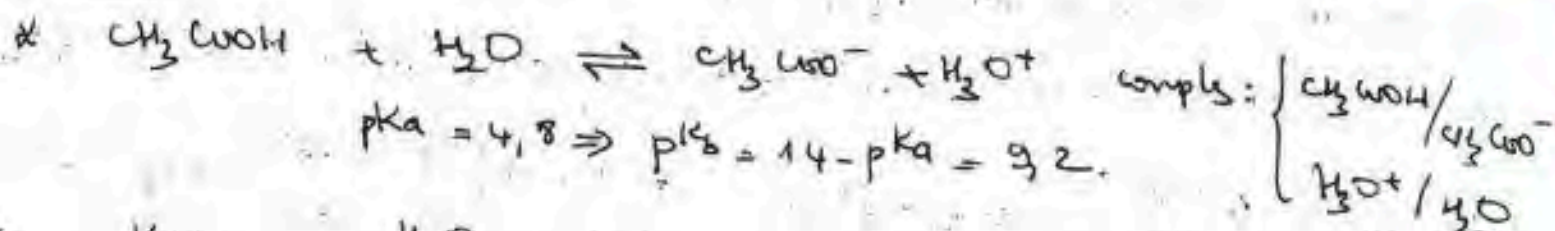
A.N.  $\Delta H_R^\circ = -54,1 \text{ kJ}$

## Solutions des exercices de TD

## Equilibres ioniques (Acides/Bases).

Exercice 1:

- 1) HCl:  $\{V=100\text{ mL}, C=0,5 \cdot 10^{-2}\text{ M}\} \Rightarrow n = C \cdot V = 0,5 \cdot 10^{-3}\text{ mol.}$
- 2) NaOH  $\{M=40, m=0,04\text{ g}, V=250\text{ mL}\} \Rightarrow C = \frac{n}{V} = \frac{m/M}{V} = 4 \cdot 10^{-3}\text{ M.}$
- 3) Acide maléique  $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$   $\{M=116, V=500\text{ mL}, C=2 \cdot 10^{-2}\text{ N}$   
 C'est un diacide  $\Rightarrow C = 2 \cdot 10^{-2}\text{ N} = 10^{-2}\text{ M} = \frac{n}{V} = \frac{m/M}{V}$   
 $m = C \cdot M \cdot V = 10^{-2} \times 116 \times 500 \cdot 10^{-3} = 58 \cdot 10^{-2} = 0,58\text{ g.}$
- 4) Dilution  $C_i V_i = C_f V_f \Rightarrow V_f = \frac{C_i V_i}{C_f} = \frac{0,1 \times 400 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^{-2}} = 0,8\text{ L}$   
 $V_{\text{ajouté}} = V_f - V_i = 0,8 - 0,4 = 0,4\text{ L}$

Exercice 2:Exercice 3:

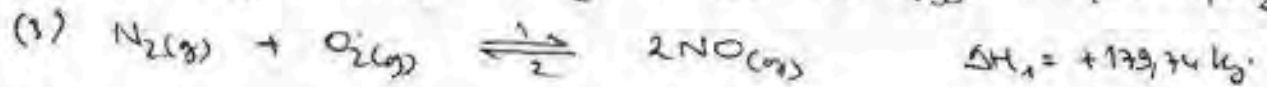
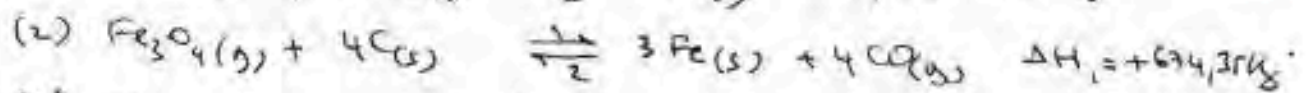
Les 4 acides { solutions A, B, C et D ont la même concentration  
 $C=0,01\text{ M}$  } HCl (A),  $\text{CH}_3\text{COOH}$  (B),  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (C), NaOH (D).  
 Les différents pH sont (8,4 - 12 - 3,2 - 2)



## 5) Déplacement de l'équilibre.

① quand on augmente la pression, l'équilibre va vers le sens de  $\downarrow$  des gaz.  
 $\rightarrow$  sens ②

②  $[O_2] \downarrow \Rightarrow$  sens ① Lechatelier, ③  $[H_2O] \uparrow \Rightarrow$  sens ①

exercice 5:

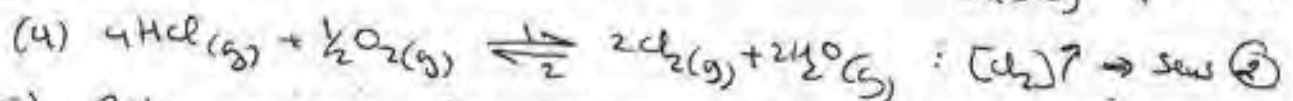
1-)

(1)  $T \uparrow \left\{ \begin{array}{l} \Delta H < 0 \\ \Delta H > 0 \end{array} \right\} \Rightarrow$  sens ① ; (2)  $T \uparrow \left\{ \begin{array}{l} \Delta H < 0 \\ \Delta H > 0 \end{array} \right\} \Rightarrow$  sens ① ; (3)  $T \uparrow \left\{ \begin{array}{l} \Delta H < 0 \\ \Delta H > 0 \end{array} \right\} \Rightarrow$  sens ①

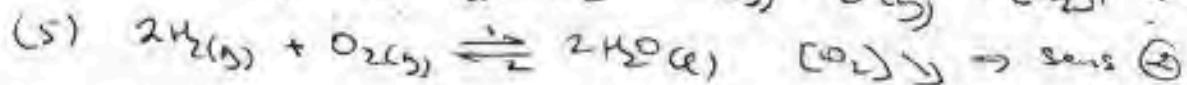
2-)

(1)  $P \uparrow \left\{ \begin{array}{l} \Delta n < 0 \\ \Delta n > 0 \end{array} \right\} \Rightarrow$  sens ① ; (2)  $P \uparrow \left\{ \begin{array}{l} \Delta n < 0 \\ \Delta n > 0 \end{array} \right\} \Rightarrow$  sens ② ; (3)  $P \uparrow \left\{ \begin{array}{l} \Delta n < 0 \\ \Delta n > 0 \end{array} \right\} \Rightarrow$  pas de déplacement.

3-)



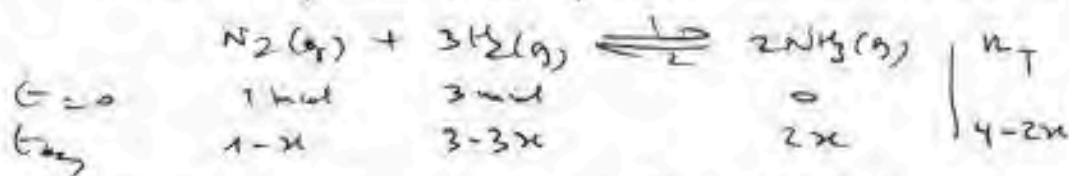
4-)

Exercice 6:

1-  $T^0$  constante, lorsque  $P \uparrow \Rightarrow$  sens de  $\downarrow$  des gaz  $\Rightarrow$  sens ①  $\Rightarrow P_{NH_3} \uparrow$   
 donc résultat prévisible.

2-  $P =$  constante, lorsque  $T \uparrow \Rightarrow$  sens endothermique  $\Rightarrow$  sens ② car  $\Delta H < 0$ . Dans le sens ②,  $P_{NH_3} \downarrow \Rightarrow$  résultat prévisible.

3- Calcul de  $K_p$  et  $K_c$  ( $P_T = 10 \text{ atm}$ ) à  $T = 350^\circ C \Rightarrow P_{NH_3} = 7,35\%$ .



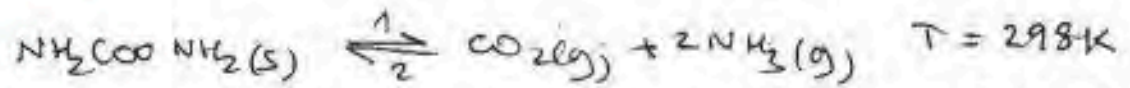
$$P_{NH_3} = 7,35\% \text{ de } P_T (P_T = 10 \text{ atm}) \Rightarrow P_{NH_3} = 0,735 \text{ atm} \text{ et } P_T = P_{NH_3} + P_{N_2} + P_{H_2}$$

$$\text{on voit qu'à l'équilibre } P_{H_2} = 3P_{N_2} \Rightarrow P_T = 10 \text{ atm} = P_{NH_3} + 4P_{N_2}$$

$$P_{N_2} = (P_T - P_{NH_3}) / 4 = \frac{1}{4} (10 - 0,735) = 2,316 \text{ atm} \Rightarrow P_{H_2} = 3 \times 2,316 = 6,95 \text{ atm}$$

$$\text{alors } K_p = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3} = \frac{(0,735)^2}{(2,316)(6,95)^3} = \boxed{6,95 \cdot 10^{-4}}$$

$$K_c = K_p (RT)^{\Delta n} \text{ et } \Delta n = 2 - 3 - 1 = -2 \Rightarrow K_c = 6,95 \cdot 10^{-4} (0,82 \times 623)^2 = \boxed{1,81}$$

Exercice 7:

1- Calcul de  $K_p$ : l'équation  $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$  à utiliser

$$\Delta H^\circ = 2\Delta H_f^\circ \text{NH}_3 + \Delta H_f^\circ \text{CO}_2 - \Delta H_f^\circ \text{NH}_2\text{COONH}_2 = 37,63 \text{ kJal}$$

$$\Delta S^\circ = 2S^\circ \text{NH}_3 + S^\circ \text{CO}_2 - S^\circ \text{NH}_2\text{COONH}_2 = 103,38 \text{ cal K}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = 37,63 \cdot 10^3 - 298(103,38) = 6822,7 \text{ cal}$$

$$\text{donc } K_p = e^{-\Delta G^\circ/RT} = e^{-\frac{6822,7}{2 \times 298}} = 1,07 \cdot 10^{-5}$$

2-  $K_p = P_{\text{CO}_2} \times P_{\text{NH}_3}^2$  et  $P_{\text{NH}_3} = 2 \times P_{\text{CO}_2} \Rightarrow K_p = 4 P_{\text{CO}_2}^3$

$$\text{donc } P_{\text{CO}_2} = \sqrt[3]{K_p/4} = 0,0139 \text{ atm} \quad \text{donc } P_{\text{NH}_3} = 0,0278 \text{ atm}$$

$$P_T = P_{\text{CO}_2} + P_{\text{NH}_3} = 0,0417 \text{ atm}$$

3- Déplacement de l'équilibre:

(4) quand  $[\text{CO}_2] \uparrow \Rightarrow$  sens (2) (Le Chatelier)

(5) quand  $[\text{NH}_2\text{COONH}_2(\text{s})] \uparrow \Rightarrow$  pas d'influence.

4- à  $T'$  on a  $P'_T = 10 P_T$

$$\text{on sait que } P_{\text{NH}_3} = 2 P_{\text{CO}_2} \text{ et } P_T = P_{\text{NH}_3} + P_{\text{CO}_2} = 3 P_{\text{CO}_2} \Rightarrow P_{\text{CO}_2} = \frac{1}{3} P_T$$

$$P'_{\text{CO}_2} = \frac{1}{3} P'_T = 0,139 \text{ atm} \quad \text{et } P'_{\text{NH}_3} = 2 P'_{\text{CO}_2} = 0,278 \text{ atm}$$

$$\text{donc } K'_p = P'_{\text{CO}_2} \times P'^2_{\text{NH}_3} = 0,0107 \quad K'_p > K_p$$

calcul de  $\Delta G^\circ$  à  $T'$ ; on détermine d'abord  $T'$  (van't Hoff)

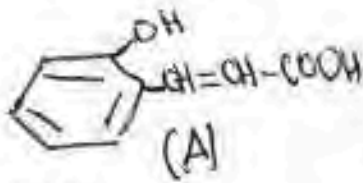
$$\ln K'_p = \ln K_p + \frac{\Delta H}{R} \left( \frac{T' - T}{T' T} \right) \Rightarrow T' = 335,2 \text{ K}$$

$$\text{donc } \Delta G^\circ = -RT' \ln K'_p = -2 \times 335,2 \ln(0,0107) = 3041,9 \text{ cal}$$

$$\begin{aligned} \text{a) } T = 298 \text{ K} &\Rightarrow \Delta G^\circ = 6,82 \text{ kcal} \\ \text{a') } T' = 335,2 \text{ K} &\Rightarrow \Delta G^\circ = 3,04 \text{ kcal} \end{aligned} \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \text{ favorable dans le sens (2)}$$



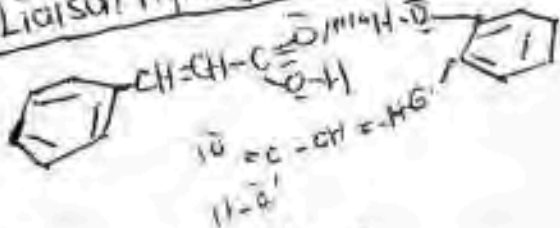
X8



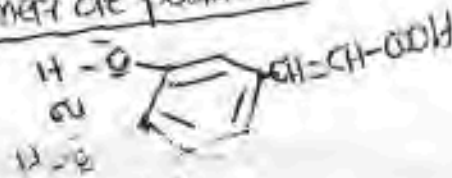
a. Nomenclature de (A);

Acide 3-(orthohydroxyphényl)  
Prop-2-énoïque.

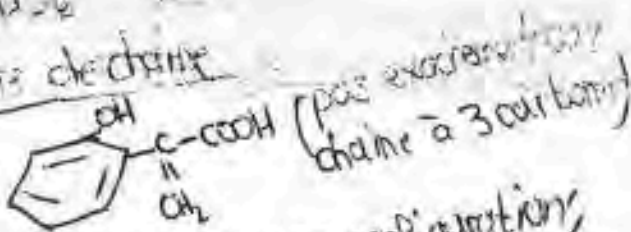
b. Liaison hydrogène intermoléculaire



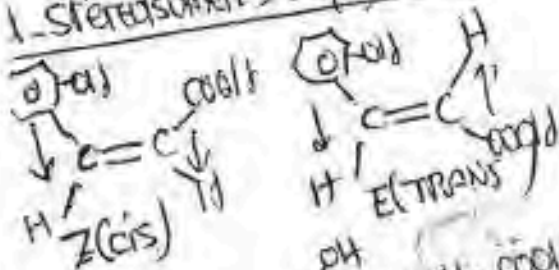
c. Isomère de position:



Isomère de chaîne



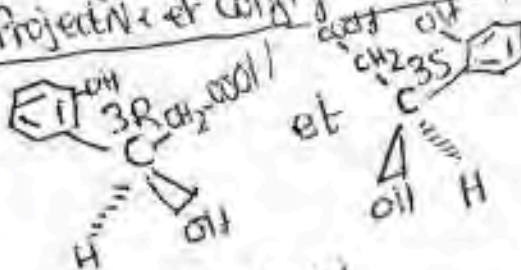
1. Stéréoisomères de (A) avec configuration;



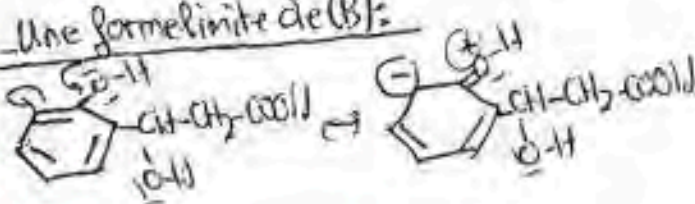
1 + H<sub>2</sub>O → (B)  
Type d'isomère de (B);

⇒ isomère optique

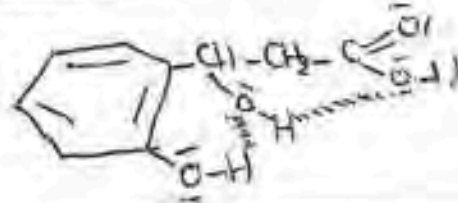
Projective et configuration;



Une formelinite de (B);



d. Liaison Hydrogène intramoléculaire dans (B);



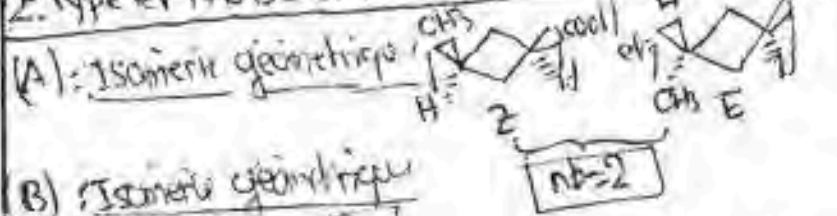
Ex9

P. Nomenclature de (A) et (B);

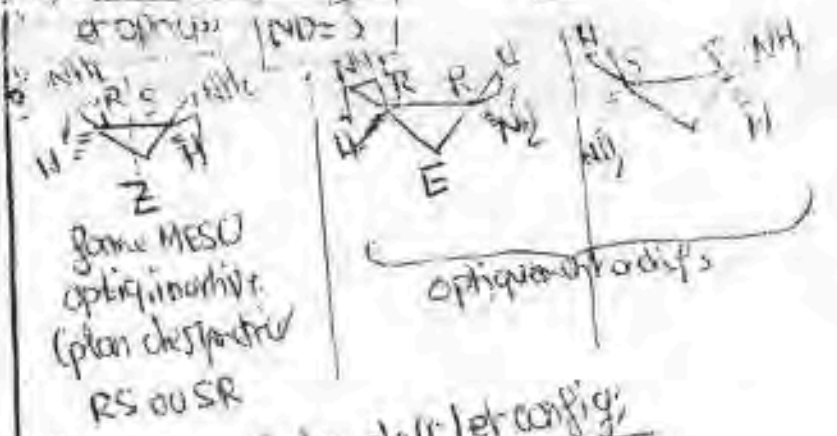
(A): Acide 3-méthyle cyclohexène carboxylique

(B): cyclo propa-1,2-diamine

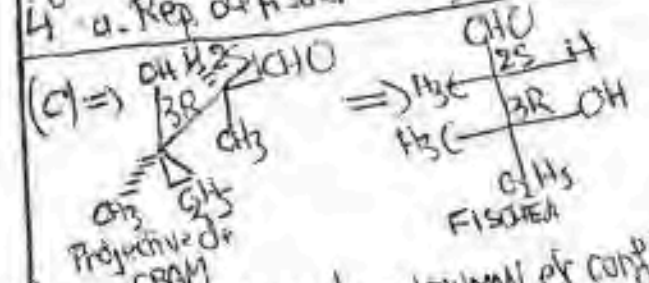
2. Type et Nb de stéréoisomères de (A) et (B);



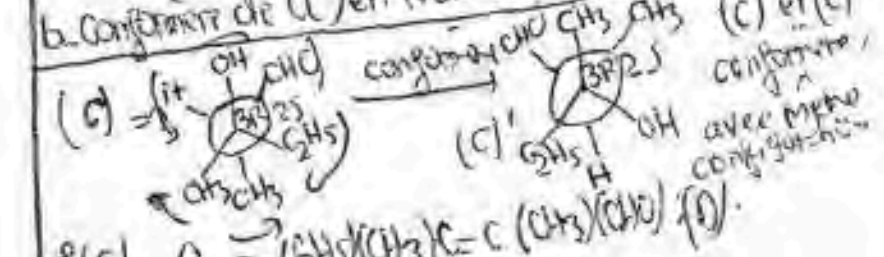
(B) Isomère géométrique



4. a. Rep. de Fischer de (C) et config;



b. Configuration de (C) en NEWMAN et config;

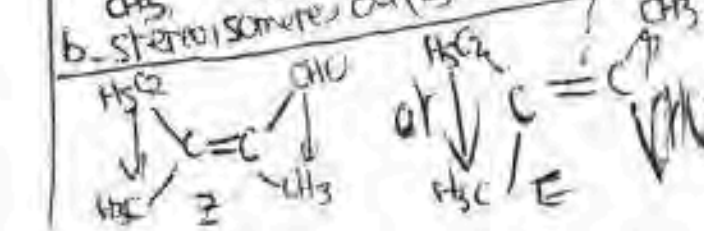


5. (C) → (D) - H<sub>2</sub>O

a. Nomenclature de (D)

2,3-Diméthyl Pent-2-ène

b. Stéréoisomères de (D) et config;





1)  $\text{HCl}$  et  $\text{CH}_3\text{COOH}$  sont 2 acides  $\text{pH} < 7$

$\text{CH}_3\text{COONa}$  et  $\text{NaOH}$  sont 2 bases  $\text{pH} > 7$

-  $\text{HCl}$  est un Acide Fort  $\text{pH} = -\log c = -\log 0,01 = 2$ , donc le  $\text{pH}$  de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  est 3,4

-  $\text{NaOH}$  est une Base Forte  $\text{pH} = 14 + \log c = 14 + \log 0,01 = 12$ , donc le  $\text{pH}$  de  $\text{CH}_3\text{COONa}$  est 8,4.

2)  $\text{HCl } c = 6 \cdot 10^{-2} \text{ N} \Rightarrow \text{pH} = -\log 6 \cdot 10^{-2} = 7,22$  pas possible  
alors il faut pas négliger la dissociation de l'eau  $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$   
 $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{H}_2\text{O}} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{HCl}}) = -\log(10^{-7} + 6 \cdot 10^{-2}) = 6,79$ .

#### Exercice 4:

1)  $\text{HCl } 2 \cdot 10^{-2} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = -\log 2 \cdot 10^{-2} = 1,69$

2)  $\text{NaOH } 3 \cdot 10^{-2} \text{ M} \Rightarrow \text{pH} = 14 + \log 3 \cdot 10^{-2} = 12,47$

3)  $\text{CH}_3\text{COOH } (10^{-2} \text{ M}, K_a = 1,58 \cdot 10^{-5}) \Rightarrow \text{pH} = \frac{1}{2} (-\log 1,58 \cdot 10^{-5} - \log 10^{-2}) = 3,4$

4)  $\text{HCl} \begin{cases} c_A = 10^{-2} \text{ M} \\ V_A = 100 \text{ mL} \end{cases} \Rightarrow n_A = 10^{-3} \text{ mol} + \text{NaOH} \begin{cases} c_B = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M} \\ V_B = 50 \text{ mL} \end{cases} \Rightarrow n_B = 10^{-3} \text{ mol}$   
 $\Rightarrow$  on voit que  $n_A = n_B \Rightarrow \text{pH} = 7$

5)  $\text{HCl} \begin{cases} c_A = 10^{-2} \text{ M} \\ V_A = 100 \text{ mL} \end{cases} \Rightarrow n_A = 10^{-3} \text{ mol} + \text{NaOH} \begin{cases} c_B = 2 \cdot 10^{-2} \text{ M} \\ V_B = 100 \text{ mL} \end{cases} \Rightarrow n_B = 2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$   
 $\Rightarrow$  on voit que  $n_B > n_A$  donc  $\text{pH} = 14 + \log \frac{n_B - n_A}{V_A + V_B} = 11,7$

6)  $\text{HCl} \begin{cases} c_A = 0,09 \text{ M} \\ V_A = 100 \text{ mL} \end{cases} \Rightarrow n_A = 9,09 \text{ mmol} + \text{NH}_3 \begin{cases} c_B = 0,045 \text{ M} \\ V_B = 200 \text{ mL} \end{cases} \Rightarrow n_B = 9,09 \text{ mmol}$   
 $n_A = n_B$  point d'équivalence de

la neutralisation d'une base faible par un Acide Fort

on obtient un sel acide faible

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C_{\text{sel}}) \text{ et } C_{\text{sel}} = \frac{n_{\text{sel}}}{V_T} = \frac{9,09}{300 \cdot 10^{-3}} = 0,3 \text{ M}$$

$$K_b = 6 \cdot 10^{-4} \Rightarrow \text{p}K_b = 3,22 \Rightarrow \text{p}K_a = 10,78$$

$$\text{alors } \text{pH} = 5,13$$



## Solutions d'exercices THERMOCHEMIE 6 et 7

### Exercice 6 :

1-) La réaction de combustion :  $\text{CH}_3\text{CHO}(\text{l}) + \frac{5}{4} \text{O}_2(\text{g}) \xrightarrow{\Delta H^\circ_{\text{R}} = -1165 \text{ kJ}} 2\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$

2-) Calcul des enthalpies de formation : loi de Hess.

$$\Delta H^\circ_{\text{comb.}} = \Delta H^\circ_{\text{R}} = -1165 = 2\Delta H^\circ_{\text{f CO}_2} + 2\Delta H^\circ_{\text{f H}_2\text{O}(\text{l})} - \Delta H^\circ_{\text{f}(\text{CH}_3\text{CHO}(\text{l}))}$$

A.N.  $\Rightarrow \Delta H^\circ_{\text{f}(\text{CH}_3\text{CHO}(\text{l}))} = 2\Delta H^\circ_{\text{f CO}_2} + \Delta H^\circ_{\text{f H}_2\text{O}(\text{l})} + 1165 = \underline{-192 \text{ kJ/mol}}$

et  $\Delta H^\circ_{\text{vap}} = \Delta H^\circ_{\text{f}(\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}))} - \Delta H^\circ_{\text{f}(\text{CH}_3\text{CHO}(\text{l}))} \Rightarrow \Delta H^\circ_{\text{f}(\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}))} = \Delta H^\circ_{\text{vap}} + \Delta H^\circ_{\text{f}(\text{CH}_3\text{CHO}(\text{l}))}$

donc  $\Delta H^\circ_{\text{f}(\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}))} = 30,4 + (-192) = \underline{-161,6 \text{ kJ/mol}}$

Dans le cas de l'oxyde d'éthylène : on a  $\text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{l}) \xrightarrow{\Delta H^\circ_{\text{vap}}} \text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{g})$

$$\Delta H^\circ_{\text{vap}} = \Delta H^\circ_{\text{f}(\text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{g}))} - \Delta H^\circ_{\text{f}(\text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{l}))}$$

alors  $\Delta H^\circ_{\text{f}(\text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{g}))} = 28,5 + (-94) = \underline{-65,5 \text{ kJ/mol}}$

3-) la réaction d'isomérisation :  $\text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{g}) \xrightleftharpoons[\text{2}]{\text{1}} \text{CH}_3\text{CHO}(\text{g})$

se fait calculer  $\Delta G^\circ$  :  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

on a :  $\Delta S^\circ = S^\circ_{\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g})} - S^\circ_{\text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{g})} = -108,3 - (-130,8) = 22,5 \text{ J K}^{-1}$

et  $\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{\text{f}(\text{CH}_3\text{CHO}(\text{g}))} - \Delta H^\circ_{\text{f}(\text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{g}))} = -161,6 - (-65,5) = -96,1 \text{ kJ}$

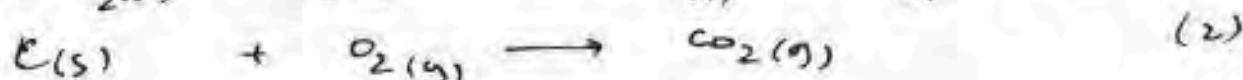
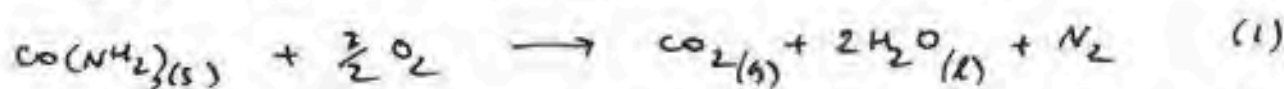
d'où :  $\Delta G^\circ = -96,1 - 298 \cdot (22,5 \cdot 10^{-3}) = \underline{-102,8 \text{ kJ}}$

on voit que  $\Delta G^\circ < 0$  réaction possible et spontanée dans le sens (1).

Exercice 7 : réaction de combustion de l'urée solide  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2(\text{s})$  à 298 K.

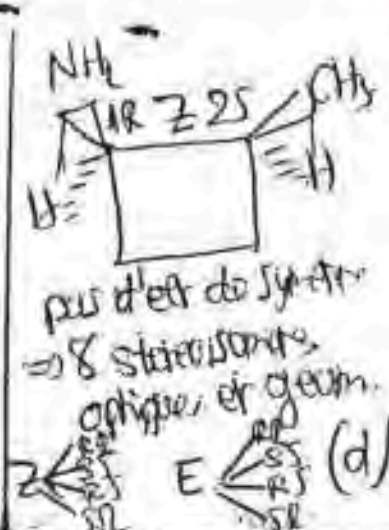
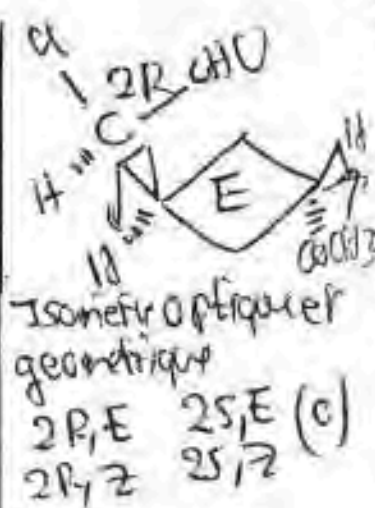
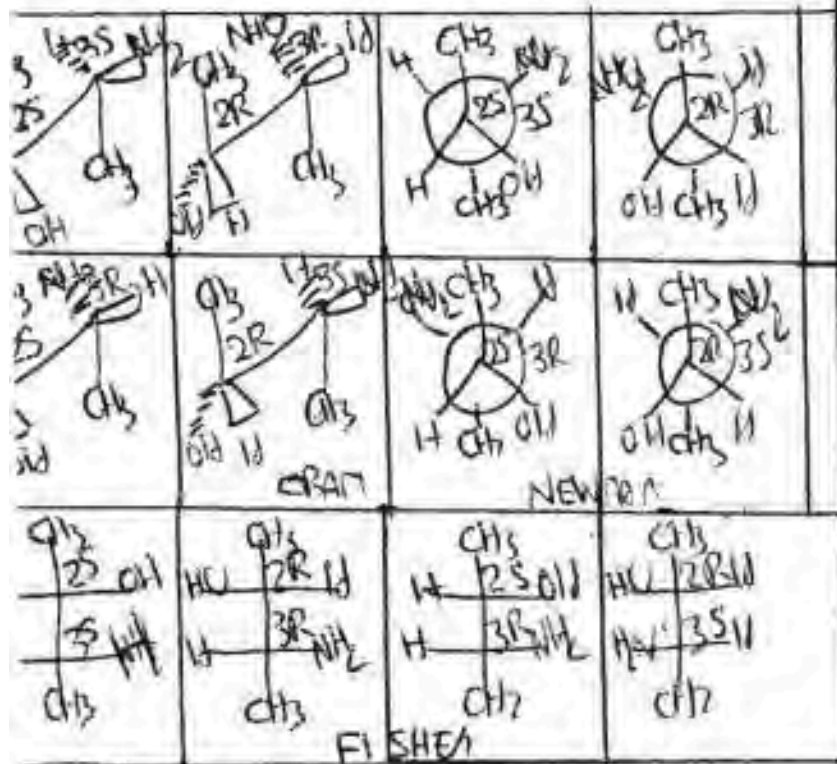
Données :  $\Delta H^\circ_{\text{comb.}}$  (déjà mesurés  $\Rightarrow < 0$ ) : urée :  $-634 \text{ kJ}$  ;  $\text{C(s)}$  :  $-395 \text{ kJ}$  et

$\text{H}_2(\text{g})$  :  $-286 \text{ kJ}$  correspondant aux réactions :





Représentation des stéréocentres de 1D/1E  
- Projection de GRAM  
- Fisher  
- Newman

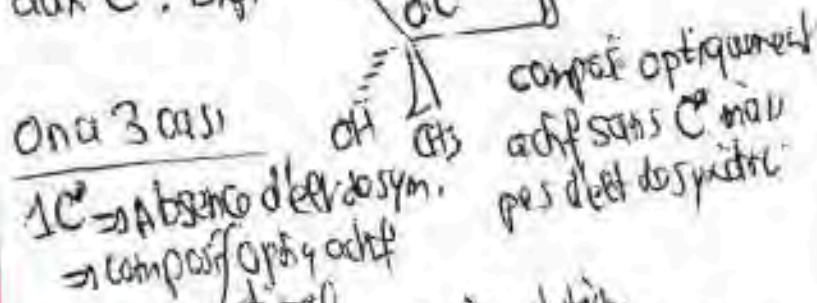


N.B:

- (a): optiquement actif (pas d'eff de symétrie)  
(b): optiq. inactive (achiral) possède un eff de symétrie  
(c): optiq actif (1<sup>er</sup>)  
(d): optiq actif (2<sup>es</sup> sans eff de symétrie)

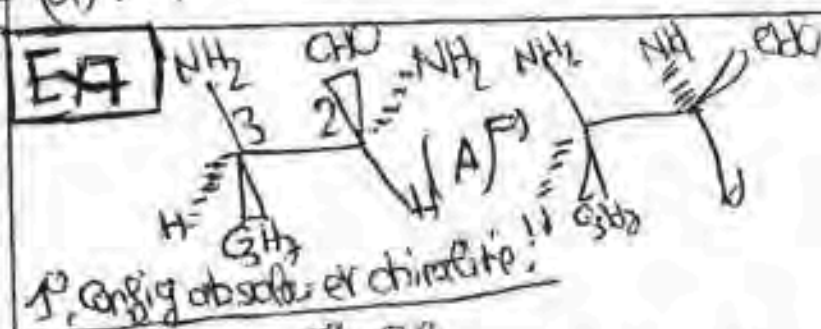
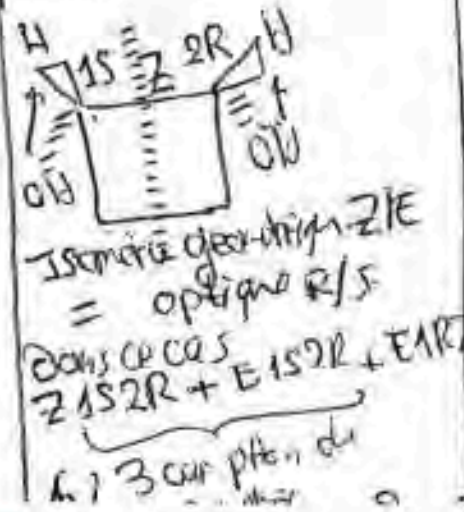
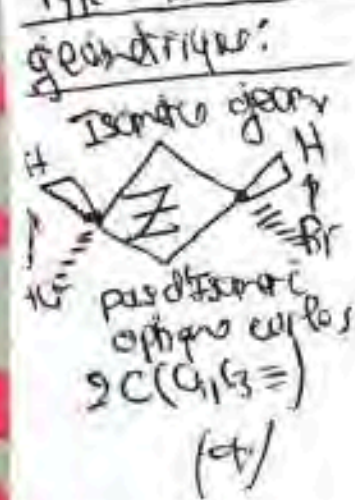
### Activité Optique

Liée, surtout aux éléments de symétrie et non aux C<sup>\*</sup>. Ex:

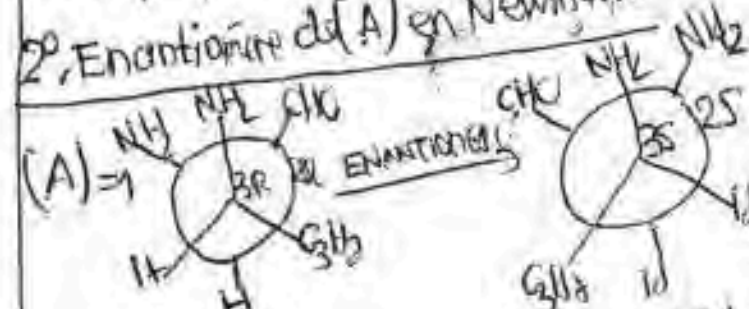


2<sup>es</sup> avec eff de symétrie  
{ RR } optiquement actifs  
{ SS } optiquement actifs  
{ RS ou SR } meso optiquement inactive

2<sup>es</sup> sans eff de symétrie  
composé optiquement actif  
Type d'isomérie et config absolue (R/S)



2<sup>es</sup> Enantiomère de (A) en Newman:



3<sup>es</sup> A compléter le diastéromère de (A)

